

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-219951

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月30日

G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

1 0 3

7267-2H
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型感放射線性組成物

⑰ 特 願 昭60-60815

⑱ 出 願 昭60(1985)3月27日

⑲ 発 明 者 鴨 志 田 洋 一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 小 柴 満 信 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 三 浦 孝 夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 篠 田 善 行 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑲ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型感放射線性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) キノンジアジド化合物ならびに

(ロ) 2H-ピリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ピリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類およびマレイミド類の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は可視光線、紫外線、電子線、X線など放射線に感応するポジ型感放射線性組成物に関し、更に詳しくは感放射線性、耐熱性、耐ドライエッチング性および残膜率に優れたレジストとして好

適なポジ型感放射線性組成物に関する。

従来の技術

近年、半導体集積回路製造技術の進歩はめざましく、高集積度の半導体集積回路製造に使用されるレジストは、膨潤による解像度の低下が大きい環化イソブレン系ネガ型レジストから、膨潤の少ないアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物との組み合わせによるポジ型レジストへと移行しつつある。

本発明が解決しようとする問題点

しかしながら、キノンジアジド化合物を含有するポジ型レジストは、例えば紫外線照射を比較的長い時間必要とし、その感放射線性に問題を有している。

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を改良し、感放射線性に優れ、耐ドライエッチング性が良好で高い残膜率を有するレジストとして好適なポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、鋭意研究の結果、キノンジアジ

ド化合物と特定の化合物を含有するポジ型感放射線性組成物が優れた感放射線性を有するとともに耐ドライエッチング性が良好で、更に高い残膜率を有することを見出して本発明に到達したものである。

即ち本発明は、(イ)キノンジアジド化合物ならびに(ロ)2H-ピリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ピリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類およびマレイミド類の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、イオン線、分子線などの放射線に感応するポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

本発明で使用されるキノンジアジド化合物(イ)は、例えばベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、

ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどであり、公知のキノンジアジド化合物をそのまま使用することができる。更に具体的には、J. Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339~3352, (1965)、John Wiley & Sons 社(New York)や、W. S. De Forest 著 "Photoresist" 50, (1975)、McGraw Hill, Inc. (New York)に掲載されているキノンジアジド化合物が挙げられる。

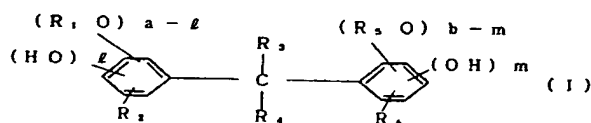
即ち、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、ジ-(1', 2'-ベンゾキノンジアジド-4'-スルホニル)-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-(N-エチル-N-β-ナフチル)-スルホンアミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1-(1', 2'-ナフトキノンジアジド-5'-スルホニル)-3, 5-ジメチルピラゾ

ール、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシフェニル-4'-アゾ-β-ナフトールエステル、N, N-ジ-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-アニリン、2-(1', 2'-ナフトキノンジアジド-5'-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシ-アントラキノ、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジフェニルスルホン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとアルブログリン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミドなどを例示することができる。

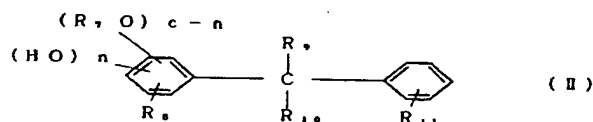
また、特公昭37-1953号公報、同37-3627号公報、同37-13109号公報、同40-26126号公報、同40-3801号公

報、同45-5604号公報、同45-27345号公報、同51-13013号公報、特開昭48-96575号公報、同48-63802号公報、同48-63803号公報、同58-75149号公報、同58-17112号公報、同59-165053号公報などに記載されたキノンジアジド化合物も使用することができる。

更に、下記一般式(I)、



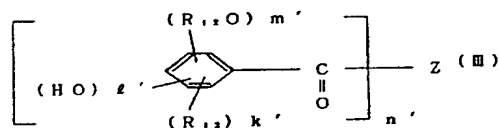
または下記一般式(II)、



(式中、aおよびbは同一または異なり、3または4の整数、lおよびmは同一または異なり、0~3の整数、cは1~4の整数、nは0~3の整数を示し、また(a-l)、(b-m)および

($c-n$) はいずれも1以上の整数、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一または異なり、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基または1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、 R_2 、 R_4 、 R_5 および R_{11} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基、 R_2 、 R_4 、 R_5 および R_{11} は同一または異なり、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 R_3 および R_4 ならびに R_5 および R_{11} は炭素-炭素結合またはエーテル結合で環を形成することができる)

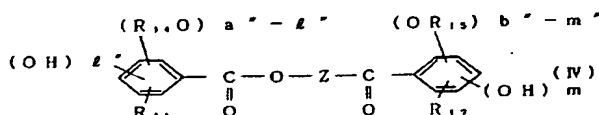
下記一般式 (III)、



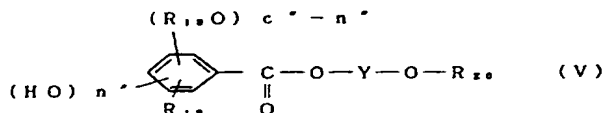
(式中、 n' は2~4の整数、 l' は0~3の整数、 m' は1~4の整数、 k' は1~4の整

数、かつ $k' + l' + m' = 5$ であり、 R_{12} は一般式 (I) または (II) の R_1 、 R_2 および R_3 と同じであり、 R_{13} は一般式 (I) または (II) の R_2 、 R_4 、 R_5 および R_{11} と同じであり、 Z はメタンまたは芳香族化合物の残基を示す。)

下記一般式 (IV)、



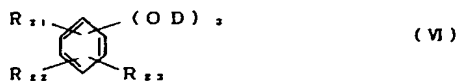
または下記一般式 (V)、



(式中、 a'' 、 b'' および c'' は同一または異なり、1~4の整数、 l'' 、 m'' および n'' は同一または異なり、0~3の整数、($a'' - l''$)、($b'' - m''$) および ($c'' - n''$) は1以上の整数、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は一般式 (I) または (II) の R_1 、 R_2 、および R_3 と同じであり、

R_{18} 、 R_{19} および R_{20} は一般式 (I) または (II) の R_2 、 R_4 、 R_5 および R_{11} と同じであり、 R_{20} はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 Y は置換基を有するかもしくは有しないアルキレン基またはオキサアルキレン基を示す。)

下記一般式 (VI)、



(式中、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 D は一般式 (I) または (II) の R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 と同じであり、3個の D は同一でも異なってもよい。) など表される1, 2-キノンジアジド化合物も使用することができる。

上記一般式 (I) で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロ

ロパン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ)-4-オキサシクロヘキサン、ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-4-オキサシクロヘキサン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-プロモフェニル)メタン、2, 2-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、2, 2-(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-メチル)プロパン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノフェニル)メタン、2, 2-ジ(2, 4,

特開昭61-219951(4)

6-トリヒドロキシ-3-ニトロフェニル)プロパン、ジ(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ジ(1, 2, 3, 5-テトラヒドロキシフェニル)プロパンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0. 125~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(Ⅱ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-クロロジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-ブロモジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-シアノジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロジフェニルメタン、2, 3,

4-トリヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-4'-エープチルジフェニルメタン、2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシフェニルメタン、2, 3, 4, 6-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 5-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-エープチルジフェニルメタン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-クロロ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-シアノフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3,

4-トリヒドロキシフェニル)-1-(p-トリル)プロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-1-(4'-エープチルフェニル)プロパン、1-(2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4, 6-テトラヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 5-ジヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4-ジヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-(p-トリル)プロパンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0. 125~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物の詳細は、本出願人の特願昭58-230328号明細書に記載されている。

上記一般式(Ⅲ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばp-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-ニトロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシ

レン、 α 、 α' 、 α' -トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、1, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ナフタレンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.083~1で縮合することにより得ることができ、詳細は本出願人の特願昭58-243583号明細書に記載されている。

上記一般式(IV)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばエチレングリコール-ジ(2-ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ジ(2, 3-ジヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-ジ(2, 6-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコー

ル-ジ(2-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(4-クロロ-2-ヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコール-ジ(5-ブロモ-2-ヒドロキシベンゾエート)、プロピレングリコール-ジ(3-クロロ-4-ヒドロキシベンゾエート)、スチレングリコール-ジ(2-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾエート)、ポリプロピレングリコール-ジ(2-ヒドロキシ-5-メトキシベンゾエート)、ポリ-3, 3-ビスクロロメチルオキセタングリコール-ジ(3-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾエート)、1, 3-プロパンジオール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、1, 4-ブタンジオール-ジ(3-ヒドロキシベンゾエート)、ポリテトラヒドロフラングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)などのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホ

ニルクロリドとを当量比0.17~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(V)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばエチレングリコール-モノメチル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-モノエチル-モノ(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-モノエチル-モノ(2, 3-ジヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-モノエチル-モノ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-モノフェニル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、1, 2-ベンゼンジメタノール-モノエチル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)などのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることが

できる。

上記一般式(IV)または(V)で表される1, 2-キノンジアジド化合物の詳細は、本出願人の特願昭59-2521号明細書に記載されている。

上記一般式(VI)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えば1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4-クロルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4-エチルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4, 6-ジクロルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシ-5-ブロモベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシ-5-tert-ブチルベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-4-クロルベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-4-イソプロピルベンゼンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル

クロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることができ、詳細は本出願人の特願昭59-167979号明細書に記載されている。

また、ヒドロキシル基を有する α -ピロン化合物、ヒドロキシル基を有する γ -ピロン化合物、ヒドロキシル基を有するジアジン化合物およびヒドロキシル基を有するキノン化合物から選ばれる少なくとも1種の天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルも使用することができる。

前記ヒドロキシル基を有する α -ピロン化合物としては、例えばヒスビジン、2', 3'-ジオキシジベンズ- α -ピロン、エラグ酸、グルベルジン、オオスポラフトンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有する γ -ピロン化合物としては、例えばオイニゲン、ブラジリン、ヘマトキシリン、オイキサントン、ゲンチミン、クリシン、クリシジの配糖体であるトリンギン、プリメチン、アビゲニン、アビゲニンの配糖体で

あるアビニン、ルテオリン、ケルセチン、ケルセチンの配糖体であるケルシトリン、イソケルシトリン、ケルシメリトリン、ルチン、ヒペリン、カラングン、ケンペロール、フィセチン、モリン、ラムネチン、ミリセチン、ソテツフラボン、ナリンゲニン、ナリンゲニンの配糖体であるナリンジン、サクラネチン、ヘスベリチン、アルビノン、ダイゼイン、ブルネチン、ブルネチンの配糖体であるブルニトリン、イリゲニン、イリゲニンの配糖体であるブルニトリン、イリゲニン、イリゲニンの配糖体であるイリジン、オサジン、ベラルゴニジン、シアニジン、ロイコデルフィニジンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有するジアジン化合物としては、例えばキサントプテリン、ロイコプテリン、エントロプテリン、クリソプテリン、イオジニンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有するキノン化合物としては、例えばポリボール酸、アトロメンチン、ロイコメロン、ムスカルフイン、オオスポレイン、ユグロン、エキノクロームA、スピノンA、スピ

ノクロームN、アリザリン、ブルブリン、エモジン、カルミン酸、ケルメス酸、スカイリン、ピロマイシンなどを挙げることができる。

前記天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルは、前記天然色素と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることができる。

このようにして得られる天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えばヒスビジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ヒスビジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、2', 3'-ジオキシジベンズ- α -ピロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、エラグ酸-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、エラグ酸-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-

スルホン酸トリエステル、グルベルジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、オオスポラクトン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、オイゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、ブラジリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、オイキサントン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ゲンチミン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、クリシン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、トリンギン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、

プリマチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、アビゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、アビイン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ルテオリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸テトラエステル、ケルセチン-1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸テトラエステル、ケルシトリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、イソケルシトリン-1, 2-ナフトキノ

ノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ケルシメトリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ルチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ビペリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、カラングイン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケンペロール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、フィセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、モリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、モリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ラムネチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ミリセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ソテツフラボン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ナリンゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリ

エステル、ナリンジン-1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸ジエステル、サクラネチ
 ン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホ
 ン酸ジエステル、ヘスペリチン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ア
 ルピノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-
 スルホン酸ジエステル、カテキン-1, 2-ナフ
 トキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステ
 ル、ダイゼイン-1, 2-ナフトキノンジアジド
 -5-スルホン酸モノエステル、ブルネチン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
 ステル、ブルニトリン-1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸ジエステル、イリゲニン
 -1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
 酸ジエステル、イリジン-1, 2-ナフトキノ
 ノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、オサジ
 ン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
 酸ジエステル、ペラルゴニジン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、
 シアニジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-

ースルホン酸テトラエステル、ロイコデルフィニ
 ジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スル
 ホン酸ペンタエステル、キサントブテリン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
 ステル、ロイコブテリン-1, 2-ナフトキノ
 ジアジド-5-スルホン酸トリエステル、エント
 ロブテリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5
 -スルホン酸トリエステル、クリソブテリン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
 ステル、イオジニン-1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸ジエステル、ポリボール酸
 -1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
 酸ジエステル、アトロメンチン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、
 ロイコメロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-
 5-スルホン酸トリエステル、ムスカルフイン
 -1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸
 ジエステル、オオスポレイン-1, 2-ナフトキ
 ノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ユ
 グロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ス

特開昭61-219951(8)

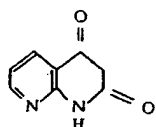
ルホン酸モノエステル、エキノクロームA-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、スピノンA-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、スピノクロームN-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、アリザリン-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ブルプリン-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、エモジン-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、カルミン酸-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルメス酸-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、スカイリン-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ヘキサエステル、ピロマイシン-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステルなどが挙げられ、これらの天然色素の1、2-キノンジアジドスルホン酸エステルの詳細は本出願人の特願昭59-18287号明細書に記載されている。

更に、特開昭58-17112号公報に記載されているように、後記するようなアルカリ可溶性ノボラック樹脂の水酸基に1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1、2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1、2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドを当量比0.001~0.5で縮合させた樹脂をキノンジアジド化合物(イ)として用いることもできる。

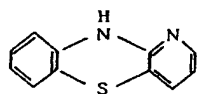
これらのキノンジアジド化合物は、単独でもまたは2種以上併用して使用することができる。

本発明のポジ型感光放射線性組成物において、前記キノンジアジド化合物(イ)とともに使用される化合物(ロ)は、下記の基本構造を有する化合物である。

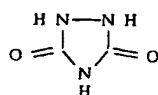
2H-ピリド(3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)オン
(2H-Pyrido(3,2-b)-1,4-oxazine-3(4H)one)



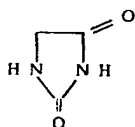
10-ピリド(3,2-b)(1,4)-ベンゾチアジン
(10H-Pyrido(3,2-b)(1,4)benzothiazine)



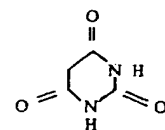
ウラゾール(Urazole)



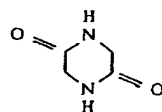
ヒダントイン(Hydantoin)



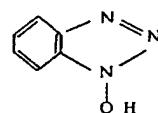
バルビツール酸(Barbituric acid)



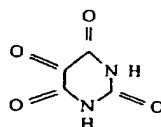
グリシン無水物(Glycine anhydride)



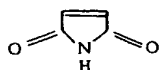
1-ヒドロキシベンゾトリアゾール
(1-hydroxybenzothiazole hydrate)



アロキサン(Alloxan)



マレイミド(Maleimide)



これらの化合物(ロ)は、これらの化合物の誘導体、即ちこれらの化合物類であってもよく、これらの化合物の誘導体としては、例えば1-メチルウラゾール、1-フェニルウラゾール、3-メチルウラゾール、3-p-トリルウラゾール、5,5-ジフェニルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、5-メチル-5-フェニルヒダントイン、5-メチル-5-p-トリルヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1-フェニルヒダントイン、1-メチル-5-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、5-エチル-5-p-トリルヒダントイン、5,5-ジエチルヒダントイン、5-エチル-5-p-トリルバルビツール酸、5-ニトロバルビツール酸、5,5-ジメチルバルビツール酸、5,5-ジフェニルバルビツール酸、1-メチルグリシン、1-フェニルグリシン、2-メチルグリシン、2,2-ジメチルグリシン、5-メチル-1-ヒドロキシベンゾトリ

脂などを挙げるができる。

これらのアルカリ可溶性樹脂において、特に好ましいものとしては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂およびポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体を挙げるができる。

ここでアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物(以下、単に「フェノール類」という)とアルデヒド類とを、好ましくはフェノール類1モルに対してアルデヒド類0.7~1モルの割合で、酸触媒下で付加縮合させて得られる。この際使用されるフェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,6-キシレノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガ

特開昭61-219951(9)

アゾール、5,6-ジメチル-1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルアロキサン、1-フェニルアロキサン、3-フェニルマレイミドなどが挙げられる。

かかる化合物(ロ)の添加量は、キノンジアド化合物(イ)100重量部に対し1~100重量部、好ましくは4~60重量部であり、1重量部未満では組成物の感放射線性の向上に乏しく、一方100重量部を越えるとレジストとして使用する際の組成物の現像時に放射線未照射部の膜減り現象が大きくなる。

本発明のポジ型感放射線性組成物には、通常、被膜形成樹脂を配合する。この被膜形成樹脂としては、一般にアルカリ可溶性樹脂が用いられ、アルカリ可溶性樹脂としては、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体、スチレン-無水マイレン酸共重合体、酢酸セルロースハイドロジェンフタレート、ポリビニルヒドロキシベンズエート、ポリヒドロキシベンゼール、カルボキシル基含有アクリル樹

ロール、フロログルシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールS、没食子酸、没食子酸エステル、α-ナフトール、β-ナフトールなど、フェノール類の誘導体が挙げられる。これらのフェノール類は、生成するノボラック樹脂のアルカリ溶解性を考慮しつつ1種以上または2種以上混合して使用される。

また、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒドなどが挙げられる。

酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、蟻酸、蔞酸、酢酸などの有機酸が使用される。

これらのアルカリ可溶性ノボラック樹脂の詳細は、特開昭55-123614号公報、同57-101834号公報、同57-101833号公報、同58-17112号公報、米国特許第4404357号明細書などの記載されている。

特開昭61-219951(10)

これらのアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類との付加縮合反応により得られるものをそのまま用いてもよく、また適当な後処理を施されたものを用いてもよい。ここでいう後処理としては、例えば本出願人の特願昭59-45146号明細書に記載されているように、常法に従って合成されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂を極性溶媒、例えばメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどに溶解し、次にこの溶液を水-極性溶媒混合系沈澱剤やベンタゾ、ヘキサンなどの非極性溶媒系沈澱剤に入れ樹脂分を沈澱させ、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の1~3核体含量が10重量%未満となるような処理を挙げることができる。

また、ポリヒドロキシシチレンまたはその誘導体としては、例えばポリ- α -ヒドロキシシチレン、ポリ- m -ヒドロキシシチレン、ポリ- p -ヒドロキシシチレン、ポリ- α -メチル- α -ヒドロキシシチレン、ポリ- α -メチル- m -ヒド

ロキシシチレン、ポリ- α -メチル- p -ヒドロキシシチレンまたはこれらの部分アセチル化物、シリル化物などが挙げられる。これらのポリヒドロキシシチレンまたはその誘導体の標準ポリシチレン換算数平均分子量は、好ましくは3,000~200,000、特に好ましくは5,000~100,000である。

本発明のボジ型感放射線性組成物において、上記被膜形成樹脂の配合量は、一般にはキノンジアジド化合物(イ)100重量部に対して200~4,000重量部であり、好ましくは250~1,000重量部である。被膜形成樹脂の配合量が多すぎると相対的にキノンジアジド化合物(イ)の配合量が少なくなるために、キノンジアジド化合物が放射線を吸収して生成するカルボン酸量が少なくなり、レジストとして使用する際に組成物塗膜の放射線照射部と放射線未照射部とのアルカリ性水溶液からなる現像液に対する溶解度に差をつけることができず、パターンニングが困難となる。一方、この配合量が少なくなると、相対的にキ

ノンジアジド化合物(イ)の配合量が多くなるために短時間の放射線照射では、キノンジアジド化合物の大半が未だそのままの形で残存するため、レジストとして使用する際にアルカリ水溶液からなる現像液への不溶化効果が高すぎて、組成物塗膜を現像することが困難となり、また塗膜形成能や塗膜の機械的物性が低下する。

本発明のボジ型感放射線性組成物は、キノンジアジド化合物(イ)、化合物(ロ)および必要に応じて配合する被膜形成樹脂を有機溶剤に溶解させることにより得られる。

この際使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエ

ステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、イソホロンなどのケトン類、ベンジルエチルエーテル、1,2-ジブトキシエタン、ジヘキシルエーテルなどのエーテル類、カプロン酸、カプリル酸などの脂肪酸類、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、2-エチルヘキシルアセテート、酢酸ベンジル、安息香酸ベンジル、蔞酸ジエチル、蔞酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、 γ -ブチロラクトンなどの環状ラクトン類が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

この有機溶剤の使用量は、組成物液を塗布する際の必要膜厚により異なるが、一般的には組成物

100重量部に対して、100～2,000重量部、好ましくは200～1,500重量部である。

本発明のポジ型感放射線性組成物には、乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性や塗布性、ストリーションを改良するために界面活性剤などを添加することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類およびポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類のようなノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303（新秋田化成製）、メガファックF171、F173（大日本インキ製）、アサヒガードAG710（旭硝子製）、特開昭57-17824

2号公報に例示されるフッ化アルキル基またはパーフルオロアルキル基を有する直鎖状のフッ素系界面活性剤、エフトップEF352（新秋田化成製）、フロラドFC430、同FC431（住友スリーエム製）、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子製）などのフッ化アルキル基またはパーフルオロアルキル基を側鎖に含むフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業製）やアクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフローN75、N95（共栄社油脂化学工業製）などを挙げるができる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分当たり、通常、0.0001～2重量%、好ましくは0.005～1重量%である。

更に、本発明のポジ型感放射線性組成物には、放射線照射部の潜像を可視化させたり、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために染料や顔料を、また接着性を改良するために接着助

剤を添加することもできる。

ここにおける染料としては、例えばメチルバイオレット2B（CINo42555）、マラカイトグリーン（CINo42000）、ピクトリアブル-B（CINo44045）、ニュートラルレッド（CINo50040）、ソルベントイエロー2（CINo11020）、ソルベントイエロー6（CINo11390）、ソルベントイエロー14（CINo12055）、ソルベントイエロー15（CINo18820）、ソルベントイエロー16（CINo12700）、ソルベントイエロー21（CINo18690）、ソルベントイエローD-33（CINo47000）、ソルベントイエロー56（CINo11021）、ソルベントオレンジ1（CINo11920）、ソルベントオレンジ2（CINo12100）、ソルベントオレンジ14（CINo26020）、ソルベントオレンジ40、ソルベントレッド3（CINo12010）、ソルベントレッド8（CINo12715）、ソルベントレッド23（CINo26100）、ソルベント

レッド24（CINo26105）、ソルベントレッド25（CINo26110）、ソルベントレッド27（CINo26125）、ソルベントレッド（CINo45170B）、ディスパースレッド9（CINo60505）、オイルスカーレット308（CINo21260）、ソルベントブラウン（CINo12020）、ディスパースイエロー1（CINo10345）、ディスパースイエロー3（CINo11855）、ディスパースイエロー4（CINo12770）、ディスパースイエロー8（CINo27090）、ディスパースイエロー42（CINo10338）、ディスパースオレンジ1（CINo11080）、ディスパースオレンジ3（CINo11005）、ディスパースオレンジ5（CINo11100）、ディスパースオレンジ11（CINo60700）、ディスパースレッド1（CINo11110）、ディスパースレッド4（CINo60755）、ディスパースレッド11（CINo62015）、ディスパースレッド15（CINo60710）、ディスパースレッド58

(C I No 11135)などの油溶染料、分散染料または塩基性染料、ミケトン・ファスト・イエロー7G(三井東圧染料製)、ミケトン・ファスト・オレンジ5R(三井東圧染料製)、ホロン(サンド社製)、マクロレックスイエロー6G(バイエル社製)などのメチン系染料、スチルベン、4,4-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体などの螢光増白剤、特開昭59-142538号公報に記載されたヒドロキシアゾ系染料が挙げられ、放射線の種類などによって1種単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

以上、組み合わせて用いることができるこれらの染料の配合量は、1つの染料につき組成物の固形分当たり0.1~6重量%、好ましくは0.3~4重量%である。

また、接着助剤としては、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシランなどのシリコン化合物

セン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノナンなどの環状アミン類の水溶液が使用される。金属を含有する現像液の使用が問題となる集積回路作製時には、第4級アンモニウム塩や環状アミンの水溶液を使用することが好ましい。

また、前記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール類などの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

実施例

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制約されるものではない。

実施例1~12および比較例1

m-クレゾールとp-クレゾールの割合が6:4である混合クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られたアルカリ可溶性ノボラック樹脂10gと、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドとを縮合させて得られたキノ

が挙げられる。これら接着助剤の配合量は、組成物の固形分当たり0.001~4重量%、好ましくは0.01~2重量%である。

更に、本発明のポジ型感放射線性組成物には、必要に応じて保存安定剤、消泡剤なども配合することができる。

本発明のポジ型感放射線性組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第4級アンモニウム塩などのアルカリ類の水溶液、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデ

ンジアジド化合物2.6gと、第1表に示す化合物(ロ)とをセロソルブアセテート15.9gに溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過してポジ型感放射線性組成物溶液を調製した。得られた溶液をシリコンウエハー上にスピナーを用いて塗布膜厚が1.2μmとなるように塗布した後、90℃に保った空気循環式オーブン中で25分間ブレイクして組成物塗膜を得た。

この組成物塗膜にライン幅とスペース幅の等しい(1L/1Sパターン)テストパターンマスクを用い、キャノン製PLA501Fマスクアライナーを用いて紫外線を露光した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液で1分間現像し、流水にてリンスした。このレジストパターンを光学顕微鏡にて感度および解像度を判定した。これらの結果を第1表に併せ示す。

比較例1として化合物(ロ)を入れないものについても同様の検討を行い、その結果を併せて第1表に示す。

第1表

	化合物(ロ) の種類	添加 量 (g)	感度 ¹⁾ (mJ/ cm ²)	解像 度 ²⁾ μm	残膜 率 ³⁾ (%)
実施例 1	2H-ピリド(3, 2-b)-1,4- オキサジン-	0.3	25	1.0	87.0
実施例 2	3(4H)オン 10H-ピリド (3,2-b)- (1,4)-ベン ゾチアジン	0.3	25	1.0	87.2
実施例 3	1-メチルウラ ゾール	0.3	22	1.0	86.8
実施例 4	5,5-ジフェニ ルヒダントイン	0.3	24	0.8	86.1
実施例 5	5,5-ジメチル ヒダントイン	0.3 0.6	24 18	0.8 0.8	86.1 86.2
実施例 6	5-メチル5- フェトリルヒダ ントイン	0.3	23	1.0	87.8
実施例 7	1-メチルヒダ ントイン	0.3	25	0.8	87.5
実施例 8	5,5-ジメチル バルビツール酸	0.3	23	0.8	87.1
実施例 9	1-メチルグリ シン	0.3	24	1.0	87.9
実施例10	ヒドロキシベン ゾトリアゾール	0.3	22	1.0	86.0
実施例11	1-メチルアラ キサン	0.3	25	1.0	87.1
実施例12	マレイミド	0.3	25	1.0	87.1
比較例 1	なし	0.3	30	1.2	87.6

のポジ型感放射線性組成物は、集積回路製作時の
微細加工にレジストとして好適に使用することが
できる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆

*1) 1L/1Sの2μm幅のパターンが解像
する感度。

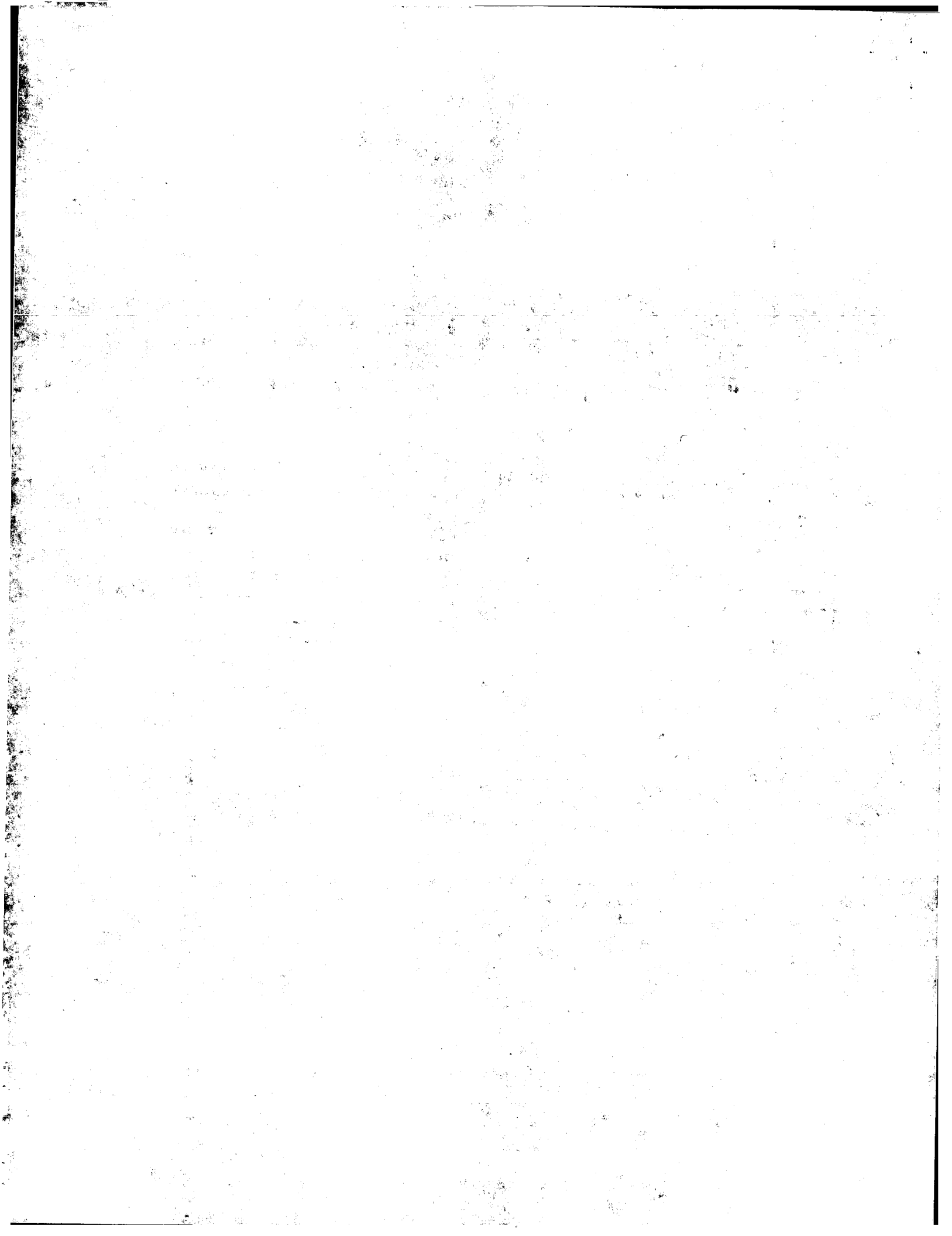
*2) 解像する最小の1L/1Sパターン寸法。

*3) プレベーク後の組成物塗膜の膜厚t₀、
および上記表の感度の項に示した量の露光
を行い、現像することにより得られる1L
/1Sの5μm幅の組成物塗膜の膜厚tを
もとに次式により算出。

$$\text{残膜率}(\%) = t / t_0 \times 100$$

発明の効果

本発明のポジ型感放射線性組成物は、感放射線
性に優れ、耐ドライエッチング性が良好で、高い
残膜率を有するレジストとして特に優れた組成物
である。更に、加えるに本発明のポジ型感放射線
性組成物は、レジストとして使用する際に行われ
る現像後のレジストパターンに遠紫外線などの放
射線を照射してレジストパターンを硬化させるキ
ュアリングまたはハードニング工程においても、
レジストパターンが変形しにくいという特徴を有
するものである。これらの特徴によって、本発明



⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-219951

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月30日

G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

1 0 3

7267-2H
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型感放射線性組成物

⑯ 特 願 昭60-60815

⑰ 出 願 昭60(1985)3月27日

⑱ 発 明 者 鴨 志 田 洋 一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 小 柴 満 信 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳ 発 明 者 三 浦 孝 夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉑ 発 明 者 榛 田 善 行 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型感放射線性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) キノンジアジド化合物ならびに

(ロ) 2H-ピリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ピリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類およびマレイミド類の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は可視光線、紫外線、電子線、X線など放射線に感応するポジ型感放射線性組成物に関し、更に詳しくは感放射線性、耐熱性、耐ドライエッチング性および残膜率に優れたレジストとして好

適なポジ型感放射線性組成物に関する。

従来の技術

近年、半導体集積回路製造技術の進歩はめざましく、高集積度の半導体集積回路製造に使用されるレジストは、膨潤による解像度の低下が大きい環化イソブレン系ネガ型レジストから、膨潤の少ないアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物との組み合わせによるポジ型レジストへと移行しつつある。

本発明が解決しようとする問題点

しかしながら、キノンジアジド化合物を含有するポジ型レジストは、例えば紫外線照射を比較的長い時間必要とし、その感放射線性に問題を有している。

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を改良し、感放射線性に優れ、耐ドライエッチング性が良好で高い残膜率を有するレジストとして好適なポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、鋭意研究の結果、キノンジアジ

Ｄ化合物と特定の化合物を含有するポジ型感光放射線性組成物が優れた感光放射線を有するとともに耐ドライエッチング性が良好で、更に高い残膜率を有することを見出して本発明に到達したものである。

即ち本発明は、(イ)キノンジアジド化合物ならびに(ロ)2H-ビリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ビリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類およびマレイミド類の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、イオン線、分子線などの放射線に感応するポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

本発明で使用するキノンジアジド化合物(イ)は、例えばベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、

ール、1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシジフェニル-4"-アゾ-β-ナフトールエステル、N、N-ジ-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-アニリン、2-(1',2'-ナフトキノンジアジド-5'-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシアントラキノ、1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4、4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4、4'-ジヒドロキシ-1、1'-ジフェニルスルホン1モルとの縮合物、1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとブルプロガリン1モルとの縮合物、1、2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミドなどを例示することができる。

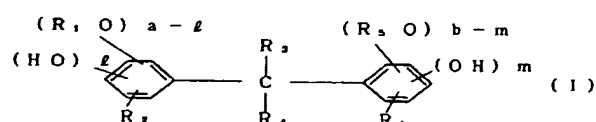
また、特公昭37-1953号公報、同37-3627号公報、同37-13109号公報、同40-26126号公報、同40-3801号公報、

ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、ナフト
キノンジアジドスルホン酸アミドなどであり、公
知のキノンジアジド化合物をそのまま使用すること
ができる。更に具体的には、J. Kosar 著
"Light-Sensitive Systems"
339~3352, (1965)、John
Wiley & Sons 社 (New York)
や、W. S. De Forest 著 "Photo-
resist" 50, (1975)、McGraw
Hill, Inc. (New York) に掲載
されているキノンジアジド化合物が挙げられる。

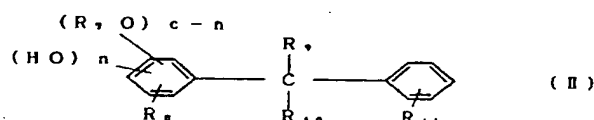
即ち、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、ジ- (1', 2'-ベンゾキノンジアジド-4'-スルホニル) -4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4- (N-エチル-N-β-ナフチル) -スルホンアミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1- (1', 2'-ナフトキノンジアジド-5'-スルホニル) -3, 5-ジメチルピラゾ

報、同 4 5 - 5 6 0 4 号公報、同 4 5 - 2 7 3 4
5 号公報、同 5 1 - 1 3 0 1 3 号公報、特開昭 4
8 - 9 6 5 7 5 号公報、同 4 8 - 6 3 8 0 2 号公
報、同 4 8 - 6 3 8 0 3 号公報、同 5 8 - 7 5 1
4 9 号公報、同 5 8 - 1 7 1 1 2 号公報、同 5 9
- 1 6 5 0 5 3 号公報などに記載されたキノジ
アジド化合物も使用することができる。

更に、下記一般式(1)、



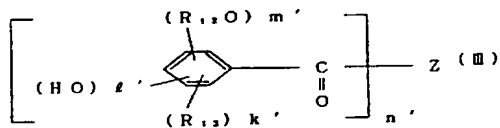
または下記一般式（Ⅱ）、



(式中、 a および b は同一または異なり、 3 または 4 の整数、 l および m は同一または異なり、 $0 \sim 3$ の整数、 c は $1 \sim 4$ の整数、 n は $0 \sim 3$ の整数を示し、また $(a-l)$ 、 $(b-m)$ および

($c-n$) はいずれも1以上の整数、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一または異なり、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基または1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、 R_2 、 R_4 、 R_6 および R_{11} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基、 R_2 、 R_4 、 R_6 および R_{11} は同一または異なり、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 R_3 および R_4 ならびに R_6 および R_{11} は炭素-炭素結合またはエーテル結合で環を形成することができる)

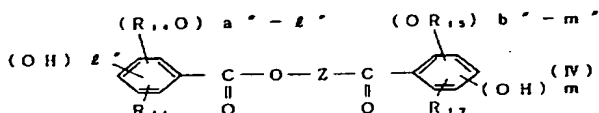
下記一般式(III)、



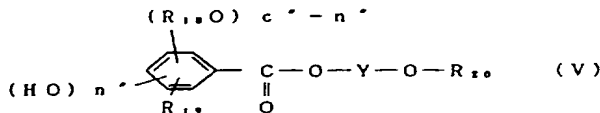
(式中、 n は2~4の整数、 l' は0~3の整数、 m' は1~4の整数、 k' は1~4の整

数、かつ $k' + l' + m' = 5$ であり、 R_{12} は一般式(I) または (II) の R_1 、 R_3 および R_7 と同じであり、 R_{13} は一般式(I) または (II) の R_2 、 R_4 、 R_6 および R_{11} と同じであり、 Z はメタンまたは芳香族化合物の残基を示す。)

下記一般式(IV)、



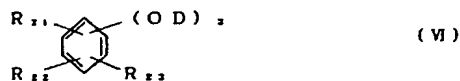
または下記一般式(V)、



(式中、 a' 、 b' および c' は同一または異なり、1~4の整数、 l'' 、 m'' および n'' は同一または異なり、0~3の整数、($a'-l''$)、($b'-m''$) および ($c'-n''$) は1以上の整数、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は一般式(I) または (II) の R_1 、 R_3 、および R_7 と同じであり、

R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は一般式(I) または (II) の R_1 、 R_3 、 R_6 および R_{11} と同じであり、 R_{17} はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 Y は置換基を有するかもしくは有しないアルキレン基またはオキサアルキレン基を示す。)

下記一般式(VI)、



(式中、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 D は一般式(I) または (II) の R_1 、 R_3 、 R_6 および R_7 と同じであり、3個の D は同一でも異なってもよい。) などで表される1, 2-キノンジアジド化合物も使用することができる。

上記一般式(I) で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)ブ

ロパン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ)-4-オキサシクロヘキサン、ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-4-オキサシクロヘキサン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-プロモフェニル)メタン、2, 2-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、2, 2-(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-メチル)プロパン、ジ(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノフェニル)メタン、2, 2-ジ(2, 4,

特開昭61-219951(4)

6-トリヒドロキシ-3-ニトロフェニル)プロパン、ジ(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ジ(1, 2, 3, 5-テトラヒドロキシフェニル)プロパンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.125~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(Ⅱ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-クロロジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-プロモジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-シアノジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロジフェニルメタン、2, 3,

4-トリヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-4'-ヒープチルジフェニルメタン、2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシフェニルメタン、2, 3, 4, 6-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 5-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルメタン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-ヒープチルジフェニルメタン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-クロロ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-シアノフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3,

4-トリヒドロキシフェニル)-1-(p-トリル)プロパン、1-(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒープチルフェニル)プロパン、1-(2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、1-(2, 3, 4, 6-テトラヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 5-ジヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4-ジヒドロキシ)-1-フェニルプロパン、1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-(p-トリル)プロパンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.125~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物の詳細は、本出願人の特願昭58-230328号明細書に記載されている。

上記一般式(Ⅲ)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばp-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシ-3-ニトロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシ

レン、 α 、 α' 、 α' -トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、1, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ナフタレンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.083~1で縮合することにより得ることができ、詳細は本出願人の特願昭58-243583号明細書に記載されている。

上記一般式(IV)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばエチレングリコール-ジ(2-ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ジ(2, 3-ジヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-ジ(2, 6-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ジ(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコ-

ール-ジ(2-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(4-クロロ-2-ヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコール-ジ(5-ブロモ-2-ヒドロキシベンゾエート)、プロピレングリコール-ジ(3-クロロ-4-ヒドロキシベンゾエート)、スチレングリコール-ジ(2-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾエート)、ポリプロピレングリコール-ジ(2-ヒドロキシ-5-メトキシベンゾエート)、ポリ-3, 3'-ビスクロロメチルオキセタングリコール-ジ(3-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾエート)、1, 3-プロパンジオール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、1, 4-ブタンジオール-ジ(3-ヒドロキシベンゾエート)、ポリテトラヒドロフラングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)などのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホ-

ニルクロリドとを当量比0.17~1で縮合することにより得ることができる。

上記一般式(V)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えばエチレングリコール-モノメチル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-モノエチル-モノ(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-モノエチル-モノ(2, 3-ジヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-モノエチル-モノ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-モノフェニル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、1, 2-ベンゼンジメタノール-モノエチル-モノ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)などのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることが

できる。

上記一般式(IV)または(V)で表される1, 2-キノンジアジド化合物の詳細は、本出願人の特願昭59-2521号明細書に記載されている。

上記一般式(VI)で表される1, 2-キノンジアジド化合物は、例えば1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4-クロルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4-エチルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4, 6-ジクロルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシ-5-ブロモベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシ-5-tert-ブチルベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-4-クロルベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-4-イソプロピルベンゼンなどのポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル

クロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることができ、詳細は本出願人の特願昭59-167979号明細書に記載されている。

また、ヒドロキシル基を有する α -ピロン化合物、ヒドロキシル基を有する γ -ピロン化合物、ヒドロキシル基を有するジアジン化合物およびヒドロキシル基を有するキノン化合物から選ばれる少なくとも1種の天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルも使用することができる。

前記ヒドロキシル基を有する α -ピロン化合物としては、例えばヒスビジン、2', 3'-ジオキシジベンズ- α -ピロン、エラグ酸、グルベルジン、オオスポラフトンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有する γ -ピロン化合物としては、例えばオイニゲン、ブラジリン、ヘマトキシリン、オイキサントン、ゲンチミン、クリシン、クリシンの配糖体であるトリンギン、プリメチン、アビゲニン、アビゲニンの配糖体で

あるアビイン、ルテオリン、ケルセチン、ケルセチンの配糖体であるケルシトリン、イソケルシトリン、ケルシメリトリン、ルチン、ヒペリン、カラングン、ケンペロール、フィセチン、モリン、ラムネチン、ミリセチン、ソテツフラボン、ナリンゲニン、ナリンゲニンの配糖体であるナリンジン、サクラネチン、ヘスベリチン、アルピノン、ダイゼイン、ブルネチン、ブルネチンの配糖体であるブルニトリン、イリゲニン、イリゲニンの配糖体であるブルニトリン、イリゲニン、イリゲニンの配糖体であるイリジン、オサジン、ペラルゴニジン、シアニジン、ロイコデルフィニジンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有するジアジン化合物としては、例えばキサントプテリン、ロイコプテリン、エントロプテリン、グリソプテリン、イオジニンなどを挙げることができる。前記ヒドロキシル基を有するキノン化合物としては、例えばポリボール酸、アトロメンチン、ロイコメロン、ムスカルフイン、オオスポレイン、ユグロン、エキノクロームA、スピノンA、スピ

ノクロームN、アリザリン、ブルブリン、エモジン、カルミン酸、ケルメス酸、スカイリン、ピロマイシンなどを挙げることができる。

前記天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルは、前記天然色素と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドまたは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを当量比0.3~1で縮合することにより得ることができる。

このようにして得られる天然色素の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えばヒスビジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ヒスビジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、2', 3'-ジオキシジベンズ- α -ピロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、エラグ酸-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、エラグ酸-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-

スルホン酸トリエステル、グルベルジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、オオスポラクトン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、オイゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、ブラジリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ヘマトキシリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、オイキサントン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ゲンチミン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、クリシン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、トリンギン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、

プリメチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、アビゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、アビニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ルテオリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸モノエステル、ケルセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸テトラエステル、ケルセチン-1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸テトラエステル、ケルシトリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、イソケルシトリン-1, 2-ナフトキノ

ノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ケルシメトリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ルチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、ビベリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、カラングリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ケンペロール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、フィセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、モリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、モリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ラムネチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、ミリセチン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ペンタエステル、ソテツフラボン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、ナリンゲニン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリ

エステル、ナリンジン-1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸ジエステル、サクラネチ
 ン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホ
 ン酸ジエステル、ヘスベリチン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、アル
 ビノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-
 スルホン酸ジエステル、カテキン-1, 2-ナフ
 トキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステ
 ル、ダイゼイン-1, 2-ナフトキノンジアジド
 -5-スルホン酸モノエステル、ブルネチン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
 ステル、ブルニトリン-1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸ジエステル、イリゲニン
 -1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
 酸ジエステル、イリジン-1, 2-ナフトキノ
 ンジアジド-5-スルホン酸ジエステル、オサジ
 ン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
 酸ジエステル、ペラルゴニジン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル、
 シアニジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-

ーサルホン酸テトラエステル、ロイコデルフィニ
 ジン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサル
 ホン酸ペンタエステル、キサントプテリン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサルホン酸ジエ
 ステル、ロイコプテリン-1, 2-ナフトキノ
 ンジアジド-5-ーサルホン酸トリエステル、エント
 ロプテリン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5
 -ーサルホン酸トリエステル、クリソプテリン-1,
 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサルホン酸ジエ
 ステル、イオジニン-1, 2-ナフトキノンジア
 ジド-5-ーサルホン酸ジエステル、ポリボール酸
 -1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサルホン
 酸ジエステル、アトロメンチン-1, 2-ナフト
 キノンジアジド-5-ーサルホン酸トリエステル、
 ロイコメロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-
 5-ーサルホン酸トリエステル、ムスカルフイン-
 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサルホン酸
 ジエステル、オオスポレイン-1, 2-ナフトキ
 ノンジアジド-5-ーサルホン酸トリエステル、ユ
 グロン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ーサ

特開昭61-219951(8)

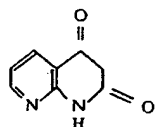
ルホン酸モノエステル、エキノクローム A-1、
2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラ
エステル、スピノン A-1、2-ナフトキノ
ンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル、スピ
ノクローム N-1、2-ナフトキノンジアジド-
5-スルホン酸トリエステル、アリザリン-1、
2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
ステル、アルブリン-1、2-ナフトキノンジア
ジド-5-スルホン酸ジエステル、エモジン-1、
2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ジエ
ステル、カルミン酸-1、2-ナフトキノンジア
ジド-5-スルホン酸トリエステル、ケルメス酸
-1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン
酸トリエステル、スカイリン-1、2-ナフトキ
ノンジアジド-5-スルホン酸ヘキサエステル、
ピロマイシン-1、2-ナフトキノンジアジド-
5-スルホン酸トリエステルなどが挙げられ、こ
れらの天然色素の1、2-キノンジアジドスルホ
ン酸エステルの詳細は本出願人の特願昭59-1
8287号明細書に記載されている。

更に、特開昭58-17112号公報に記載さ
れているように、後記するようなアルカリ可溶性
ノボラック樹脂の水酸基に1、2-ナフトキノ
ンジアジド-5-スルホニルクロリド、1、2-ナ
フトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドま
たは1、2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホ
ニルクロリドを当量比0.001~0.5で縮合
させた樹脂をキノンジアジド化合物(イ)として
用いることもできる。

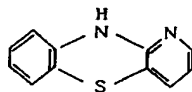
これらのキノンジアジド化合物は、単独でもま
たは2種以上併用して使用することができる。

本発明のポジ型感光性組成物において、前
記キノンジアジド化合物(イ)とともに使用され
る化合物(ロ)は、下記の基本構造を有する化合
物である。

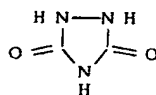
2H-ピリド(3,2-b)-1,4オキサジ
ン-3(4H)オン
(2H-Pyrido(3,2-b)-1,4-oxazine-3(4H)one)



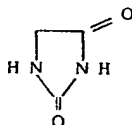
10-ピリド(3,2-b)(1,4)-ベンゾ
チアジン
(10H-Pyrido(3,2-b)(1,4)benzothiazine)



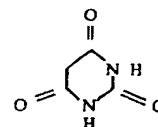
ウラゾール(Urazole)



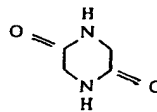
ヒダントイン(Hydantoin)



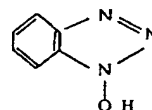
バルビツール酸(Barbituric acid)



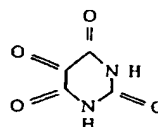
グリシン無水物(Glycine anhydride)



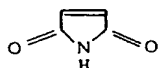
1-ヒドロキシベンゾトリアゾール
(1-hydroxybenzothiazole hydrate)



アロキサン(Alloxan)



マレイミド(Maleimide)



これらの化合物(ロ)は、これらの化合物の誘導体、即ちこれらの化合物類であってもよく、これらの化合物の誘導体としては、例えば1-メチルウラゾール、1-フェニルウラゾール、3-メチルウラゾール、3-p-トリルウラゾール、5,5-ジフェニルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、5-メチル-5-フェニルヒダントイン、5-メチル-5-p-トリルヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1-フェニルヒダントイン、1-メチル-5-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、5-エチル-5-p-トリルヒダントイン、5,5-ジエチルヒダントイン、5-エチル-5-p-トリルバルビツール酸、5-ニトロバルビツール酸、5,5-ジメチルバルビツール酸、5,5-ジフェニルバルビツール酸、1-メチルグリシン、1-フェニルグリシン、2-メチルグリシン、2,2-ジメチルグリシン、5-メチル-1-ヒドロキシベンゾトリ

脂などを挙げるができる。

これらのアルカリ可溶性樹脂において、特に好ましいものとしては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂およびポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体を挙げるができる。

ここでアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物(以下、単に「フェノール類」という)とアルデヒド類とを、好ましくはフェノール類1モルに対してアルデヒド類0.7~1モルの割合で、酸触媒下で付加縮合させて得られる。この際使用されるフェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,6-キシレノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガ

特開昭61-219951(9)

アゾール、5,6-ジメチル-1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルアロキサン、1-フェニルアロキサン、3-フェニルマレイミドなどが挙げられる。

かかる化合物(ロ)の添加量は、キノンジアド化合物(イ)100重量部に対し1~100重量部、好ましくは4~60重量部であり、1重量部未満では組成物の感放射線性の向上に乏しく、一方100重量部を越えるとレジストとして使用する際の組成物の現像時に放射線未照射部の膜減り現象が大きくなる。

本発明のポジ型感放射線性組成物には、通常、被膜形成樹脂を配合する。この被膜形成樹脂としては、一般にアルカリ可溶性樹脂が用いられ、アルカリ可溶性樹脂としては、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体、スチレン-無水マイレン酸共重合体、酢酸セルロースハイドロジェンフタレート、ポリビニルヒドロキシベンズエート、ポリヒドロキシベンザール、カルボキシル基含有アクリル樹

ロール、フロログルシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールS、没食子酸、没食子酸エステル、α-ナフトール、β-ナフトールなど、フェノール類の誘導体が挙げられる。これらのフェノール類は、生成するノボラック樹脂のアルカリ溶解性を考慮しつつ1種以上または2種以上混合して使用される。

また、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒドなどが挙げられる。

酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、蟻酸、蔞酸、酢酸などの有機酸が使用される。

これらのアルカリ可溶性ノボラック樹脂の詳細は、特開昭55-123614号公報、同57-101834号公報、同57-101833号公報、同58-17112号公報、米国特許第4404357号明細書などの記載されている。

これらのアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類との付加縮合反応により得られるものをそのまま用いてもよく、また適当な後処理を施されたものを用いてもよい。ここでいう後処理としては、例えば本出願人の特願昭59-45146号明細書に記載されているように、常法に従って合成されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂を極性溶媒、例えばメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどに溶解し、次にこの溶液を水-極性溶媒混合系沈澱剤やペンタン、ヘキサンなどの非極性溶媒系沈澱剤に入れ樹脂分を沈澱させ、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の1~3核体含量が10重量%未満となるような処理を挙げることができる。

また、ポリヒドロキシシチレンまたはその誘導体としては、例えばポリ-*o*-ヒドロキシシチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシシチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシシチレン、ポリ- α -メチル-*o*-ヒドロキシシチレン、ポリ- α -メチル-*m*-ヒド

ロキシシチレン、ポリ- α -メチル-*p*-ヒドロキシシチレンまたはこれらの部分アセチル化物、シリル化物などが挙げられる。これらのポリヒドロキシシチレンまたはその誘導体の標準ポリシチレン換算数平均分子量は、好ましくは3,000~200,000、特に好ましくは5,000~100,000である。

本発明のポジ型感放射線性組成物において、上記被膜形成樹脂の配合量は、一般にはキノンジアジド化合物(イ)100重量部に対して200~4,000重量部であり、好ましくは250~1,000重量部である。被膜形成樹脂の配合量が多すぎると相対的にキノンジアジド化合物(イ)の配合量が少なくなるために、キノンジアジド化合物が放射線を吸収して生成するカルボン酸量が少なくなり、レジストとして使用する際に組成物塗膜の放射線照射部と放射線未照射部とのアルカリ性水溶液からなる現像液に対する溶解度に差をつけることができず、パターンニングが困難となる。一方、この配合量が少なくなると、相対的にキ

ノンジアジド化合物(イ)の配合量が多くなるために短時間の放射線照射では、キノンジアジド化合物の大半が未だそのままの形で残存するため、レジストとして使用する際にアルカリ水溶液からなる現像液への不溶化効果が高すぎて、組成物塗膜を現像することが困難となり、また塗膜形成能や塗膜の機械的物性が低下する。

本発明のポジ型感放射線性組成物は、キノンジアジド化合物(イ)、化合物(ロ)および必要に応じて配合する被膜形成樹脂を有機溶剤に溶解させることにより得られる。

この際使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエ

ステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、イソホロンなどのケトン類、ベンジルエチルエーテル、1,2-ジブトキシエタン、ジヘキシルエーテルなどのエーテル類、カプロン酸、カプリル酸などの脂肪酸類、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、2-エチルヘキシルアセテート、酢酸ベンジル、安息香酸ベンジル、蔞酸ジエチル、蔞酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、 γ -ブチロラクトンなどの環状ラクトン類が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

この有機溶剤の使用量は、組成物液を塗布する際の必要膜厚により異なるが、一般的には組成物

100重量部に対して、100～2,000重量部、好ましくは200～1,500重量部である。

本発明のポジ型感光線性組成物には、乾塩膜形成後の放射線照射部の現像性や塗布性、ストリーションを改良するために界面活性剤などを添加することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類およびポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類のようなノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303（新秋田化成製）、メガファックF171、F173（大日本インキ製）、アサヒガードAG710（旭硝子製）、特開昭57-17824

剤を添加することもできる。

ここにおける染料としては、例えばメチルバイオレット2B（CI No. 42555）、マラカイトグリーン（CI No. 42000）、ピクトリアブル-B（CI No. 44045）、ニュートラルレッド（CI No. 50040）、ソルベントイエロー2（CI No. 11020）、ソルベントイエロー6（CI No. 11390）、ソルベントイエロー14（CI No. 12055）、ソルベントイエロー15（CI No. 18820）、ソルベントイエロー16（CI No. 12700）、ソルベントイエロー21（CI No. 18690）、ソルベントイエローD-33（CI No. 47000）、ソルベントイエロー56（CI No. 11021）、ソルベントオレンジ1（CI No. 11920）、ソルベントオレンジ2（CI No. 12100）、ソルベントオレンジ14（CI No. 26020）、ソルベントオレンジ40、ソルベントレッド3（CI No. 12010）、ソルベントレッド8（CI No. 12715）、ソルベントレッド23（CI No. 26100）、ソルベント

2号公報に例示されるフッ化アルキル基またはパーフルオロアルキル基を有する直鎖状のフッ素系界面活性剤、エフトップEF352（新秋田化成製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム製）、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子製）などのフッ化アルキル基またはパーフルオロアルキル基を側鎖に含むフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業製）やアクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフロ-№75、№95（共栄社油脂化学工業製）などを挙げるができる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分当たり、通常、0.0001～2重量%、好ましくは0.005～1重量%である。

更に、本発明のポジ型感光線性組成物には、放射線照射部の潜像を可視化させたり、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために染料や顔料を、また接着性を改良するために接着助

レッド24（CI No. 26105）、ソルベントレッド25（CI No. 26110）、ソルベントレッド27（CI No. 26125）、ソルベントレッド（CI No. 45170B）、ディスバースレッド9（CI No. 60505）、オイルスカーレット308（CI No. 21260）、ソルベントブラウン（CI No. 12020）、ディスバースイエロー1（CI No. 10345）、ディスバースイエロー3（CI No. 11855）、ディスバースイエロー4（CI No. 12770）、ディスバースイエロー8（CI No. 27090）、ディスバースイエロー42（CI No. 10338）、ディスバースオレンジ1（CI No. 11080）、ディスバースオレンジ3（CI No. 11005）、ディスバースオレンジ5（CI No. 11100）、ディスバースオレンジ11（CI No. 60700）、ディスバースレッド1（CI No. 11110）、ディスバースレッド4（CI No. 60755）、ディスバースレッド11（CI No. 62015）、ディスバースレッド15（CI No. 60710）、ディスバースレッド58

(C I No 11135)などの油溶染料、分散染料または塩基性染料、ミケトン・ファスト・イエロー7G(三井東圧染料製)、ミケトン・ファスト・オレンジ5R(三井東圧染料製)、ホロン(サンド社製)、マクロレックスイエロー6G(バイエル社製)などのメチン系染料、スチルベン、4,4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体などの螢光増白剤、特開昭59-142538号公報に記載されたヒドロキシアゾ系染料が挙げられ、放射線の種類などによって1種単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

以上、組み合わせる用いることができるこれらの染料の配合量は、1つの染料につき組成物の固形分当たり0.1~6重量%、好ましくは0.3~4重量%である。

また、接着助剤としては、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシランなどのシリコン化合物

セン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノナンなどの環状アミン類の水溶液が使用される。金属を含有する現像液の使用が問題となる集積回路作製時には、第4級アンモニウム塩や環状アミンの水溶液を使用することが好ましい。

また、前記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール類などの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

実施例

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制約されるものではない。

実施例1~12および比較例1

m-クレゾールとp-クレゾールの割合が6:4である混合クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られたアルカリ可溶性ノボラック樹脂10gと、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドとを縮合させて得られたキノ

が挙げられる。これら接着助剤の配合量は、組成物の固形分当たり0.001~4重量%、好ましくは0.01~2重量%である。

更に、本発明のポジ型感放射線性組成物には、必要に応じて保存安定剤、消泡剤なども配合することができる。

本発明のポジ型感放射線性組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第4級アンモニウム塩などのアルカリ類の水溶液、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデ

ンジアジド化合物2.6gと、第1表に示す化合物(ロ)とをセロソルブアセテート15.9gに溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過してポジ型感放射線性組成物溶液を調製した。得られた溶液をシリコンウエハー上にスピナーを用いて塗布膜厚が1.2μmとなるように塗布した後、90℃に保った空気循環式オーブン中で25分間ブレベークして組成物塗膜を得た。

この組成物塗膜にライン幅とスペース幅の等しい(1L/1Sパターン)テストパターンマスクを用い、キャノン製PLA501Fマスクアライナーを用いて紫外線を露光した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液で1分間現像し、流水にてリンスした。このレジストパターンを光学顕微鏡にて感度および解像度を判定した。これらの結果を第1表に併せ示す。

比較例1として化合物(ロ)を入れないものについても同様の検討を行い、その結果を併せて第1表に示す。

特開昭61-219951(13)

第1表

	化合物(ロ) の種類	添加 量 (g)	感度 α_1 (mJ/ cm ²)	解像 度 α_2 μm	残膜 率 α_3 (%)
実施例 1	2H-ピリド(3, 2-b)-1,4- オキサジン- 3(4H)オン	0.3	25	1.0	87.0
実施例 2	10H-ピリド (3,2-b)- (1,4)-ベン ゾチアジン	0.3	25	1.0	87.2
実施例 3	1-メチルウラ ゾール	0.3	22	1.0	86.8
実施例 4	5,5-ジフェニ ルヒダントイン	0.3	24	0.8	86.1
実施例 5	5,5-ジメチル ヒダントイン	0.3 0.6	24 18	0.8 0.8	86.1 86.2
実施例 6	5-メチル5- フェトリルヒダ ントイン	0.3	23	1.0	87.8
実施例 7	1-メチルヒダ ントイン	0.3	25	0.8	87.5
実施例 8	5,5-ジメチル バルビツール酸	0.3	23	0.8	87.1
実施例 9	1-メチルグリ シン	0.3	24	1.0	87.9
実施例10	ヒドロキシベン ゾトリアゾール	0.3	22	1.0	86.0
実施例11	1-メチルアラ キサン	0.3	25	1.0	87.1
実施例12	マレイミド	0.3	25	1.0	87.1
比較例 1	なし	0.3	30	1.2	87.6

*1) 1L/1Sの2μm幅のパターンが解像
する感度。

*2) 解像する最小の1L/1Sパターン寸法。

*3) プレベーク後の組成物塗膜の膜厚 t_0 、
および上記表の感度の項に示した量の露光
を行い、現像することにより得られる1L
/1Sの5μm幅の組成物塗膜の膜厚 t を
もとに次式により算出。

$$\text{残膜率}(\%) = t / t_0 \times 100$$

発明の効果

本発明のポジ型感放射線性組成物は、感放射線
性に優れ、耐ドライエッチング性が良好で、高い
残膜率を有するレジストとして特に優れた組成物
である。更に、加えるに本発明のポジ型感放射線
性組成物は、レジストとして使用する際に行われ
る現像後のレジストパターンに遠紫外線などの放
射線を照射してレジストパターンを硬化させるキ
ュアリングまたはハードニング工程においても、
レジストパターンが変形しにくいという特徴を有
するものである。これらの特徴によって、本発明

のポジ型感放射線性組成物は、集積回路製作時の
微細加工にレジストとして好適に使用することが
できる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井重隆

